

**InP single crystal, GaAs single crystal, and method for production thereof****Publication number:** DE112004001269T**Also published as:****Publication date:** 2006-07-20

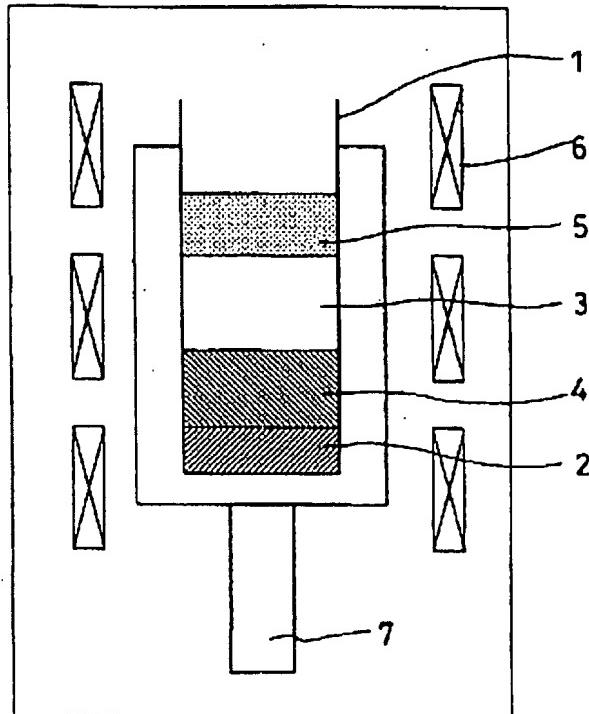
US2007079751 (A1)

**Inventor:** MATSUMOTO FUMIO (JP)**Applicant:** SHOWA DENKO KK (JP)**Classification:****- international:** C30B11/00; C30B29/40; C30B29/42; C30B11/00;  
C30B29/10;**- European:****Application number:** DE200411001269 20040716**Priority number(s):** JP20030275987 20030717; WO2004JP10555 20040716**Report a data error here**

Abstract not available for DE112004001269T

Abstract of corresponding document: **US2007079751**

A method for the production of an InP single crystal includes gradually cooling a molten raw material held in contact with a seed crystal to solidify the molten raw material from a lower part toward an upper part of an interior of a crucible and grow a single crystal, causing the seed crystal to possess an average dislocation density of less than  $10000/cm^2$  and assume substantially identical cross-sectional shape and size with a cross-sectional shape and size of a single crystal to be grown, and allowing the InP single crystal to be grown to retain a non-doped state or a state doped with Fe or Sn.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 11 2004 001 269 T5 2006.07.20

(12)

## Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: WO 2005/007939  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)  
(21) Deutsches Aktenzeichen: 11 2004 001 269.4  
(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/JP2004/010555  
(86) PCT-Anmeldetag: 16.07.2004  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: 27.01.2005  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: 20.07.2006

(51) Int Cl. 8: C30B 11/00 (2006.01)  
C30B 29/40 (2006.01)  
C30B 29/42 (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
2003-275987 17.07.2003 JP

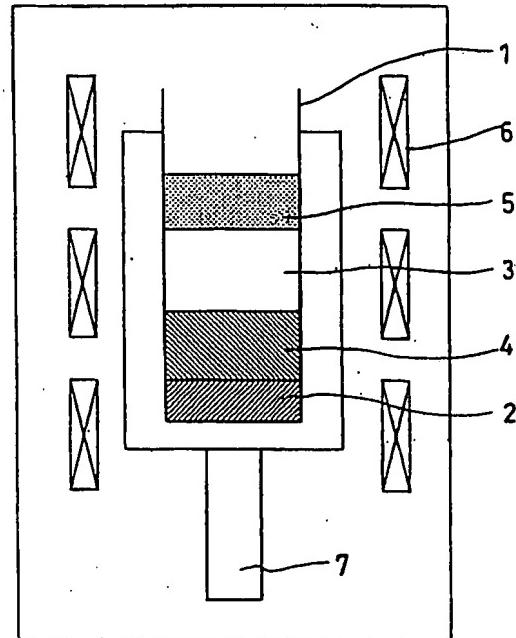
(74) Vertreter:  
Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(71) Anmelder:  
Showa Denko KK, Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:  
Matsumoto, Fumio, Chichibu, Saitama, JP

### (54) Bezeichnung: InP-Einkristall, GaAs-Einkristall und Verfahren zu deren Herstellung

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen eines InP-Einkristalls, welches die Stufen umfasst, bei denen ein geschmolzenes Ausgangsmaterial, das mit einem Kristallkeim in Kontakt ist, allmählich abgekühlt wird, wobei das geschmolzene Ausgangsmaterial von einem unteren Teil hin zu einem oberen Teil des Inneren eines Schmelztiegels verfestigt wird und ein Einkristall wächst; bewirkt wird, daß der Kristallkeim eine mittlere Versetzungsichte von weniger als 10000/cm<sup>2</sup> hat und eine Querschnittsform und eine Größe annimmt, die mit der Querschnittsform und der Größe des zu züchtenden Einkristalls im wesentlichen identisch ist; und zugelassen wird, dass der InP-Einkristall wächst, wobei ein nicht-dotierter Zustand oder ein Fe- oder Sn-dotierter Zustand beibehalten wird.



**Beschreibung****Bezugnahme auf verwandte Anmeldungen**

**[0001]** Diese Anmeldung wurde unter 35 U.S.C. § 111(a) unter Beanspruchung der Priorität der vorläufigen Anmeldung Nr. 60/489,494, eingereicht am 24. Juli 2003, gemäß 35 U.S.C.

**[0002]** § 119(e)(1) nach 35 U.S.C. § 111 (b) angemeldet.

**Technisches Gebiet**

**[0003]** Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Indiumphosphid (InP)- und Galliumarsenid (GaAs)-Verbindungshalbleitereinkristallen mit geringer Versetzungsichte durch das Vertikalgradientengefrierverfahren (im folgenden als "VGF-Verfahren" bezeichnet) oder durch das vertikale Bridgman-Verfahren (im folgenden als "VB-Verfahren" bezeichnet).

**Stand der Technik****Hintergrund der Erfindung**

**[0004]** Als Verfahren zur Herstellung eines GaAs-Einkristalls und eines InP-Einkristalls ist bislang das Flüssigkeitseinkapselungsverfahren nach Czochralski eingesetzt worden (im folgenden als "LEC-Verfahren" bezeichnet). Während das LEC-Verfahren den großen Vorteil hat, daß damit ein Wafer mit großen Durchmesser relativ einfach hergestellt werden kann, hat es den Nachteil, daß es während des Wachstums des Kristalls zu einem starken Temperaturgradienten in axialer Richtung und deshalb zu einer hohen Versetzungsichte kommt, welche die Eigenschaften und die Beständigkeit einer Komponente beeinträchtigt.

**[0005]** Im Gegensatz dazu haben das VGF-Verfahren und das VB-Verfahren den großen Vorteil, daß die Versetzungsichte leicht verringert werden kann, weil sie in axialer Richtung einen geringen Temperaturgradienten ermöglichen. Da bei diesen Verfahren das Wachstum des Kristalls bei einem geringen Temperaturgradienten stattfindet, haben sie den Nachteil, daß es schwierig ist, einen Einkristall mit geringer Versetzungsichte mit hoher Reproduzierbarkeit zu erhalten, weil sie dazu neigen, aufgrund des ungleichmäßigen Wachstums, das von einer Schwankung der Temperatur innerhalb des Ofens verursacht wird, aufgrund der Versetzung, die von einem Einkristall innerhalb des im Wachstum befindlichen Kristalls bewirkt wird, und durch die Polykristallisation aufgrund der Anhäufung von Versetzungen, die durch den thermischen Streß nach dem Wachstum verursacht werden, die Bildung von Kristallzwillingen zu induzieren.

**[0006]** Insbesondere im Fall des Wachstums eines InP-Kristalls durch das VGF-Verfahren oder durch das VB-Verfahren führt dieses Wachstum der Kristalle, da die Stapelfehlerenergie, die bei der Bildung eines Zwillingskristalls entsteht, geringer ist als diejenige bei der Bildung eines GaAs-Kristalls, zu dem Problem, daß ein Zwillingskristall leicht gebildet wird und die Ausbeute an Einkristallen extrem beeinträchtigt wird. In diesem Zusammenhang ist über den Erfolg, der erzielt wird durch die Verwendung eines Kristallkeims, der in seiner Querschnittsform und Größe mit dem Zielkristall im wesentlichen identisch ist, bei der Vermeidung des Erfordernisses, eine komplizierte Kontrolle des Kristallwachstums in Bezug auf den Teil mit vergrößertem Durchmesser, bei der Vereinfachung der Struktur des Schmelzgießes und bei der Verringerung des Verlusts an Kristallen, welcher in dem Teil mit vergrößertem Durchmesser häufig auftritt, bei der Verringerung der Versetzungsichte und beim Bereitstellen eines Einkristalls in hohen Ausbeuten berichtet worden (beispielsweise in JP-A-Hei 3-40987; Advanced Electronics Series 1-4, "Technology of Bulk Crystal Growth", zusammengestellt und verfaßt von Keigo Hoshikawa, veröffentlicht von Bafukan, S. 239; und U. Sahr et al.: 2001 International Conference on Indium Phosphide and Related Materials: "Growth of S-doped 2" InP-Crystals by the Vertical Gradient Freeze Technique, S. 533-536).

**[0007]** Wenn ein durch das übliche LEC-Verfahren gezüchterter Kristall als nicht-dotierter Kristallkeim mit einer Versetzungsichte in der Größenordnung von  $70000/cm^2$  eingesetzt wird, ermöglicht das Wachstum dieses nicht-dotierten Kristalls, daß der Kristall in dem Wachstumsbereich eine mittlere Versetzungsichte von  $7000/cm^2$  annimmt, d.h. eine Verringerung auf eine Größenordnung von 1/10 oder weniger des ursprünglichen Niveaus, wobei trotzdem das Problem auftritt, daß diese Verringerung den Zielwert von  $5000/cm^2$  oder weniger nicht erreicht.

**[0008]** Folglich haben Fe-dotierte InP-Kristalle, die für Hochgeschwindigkeits-Elektronikgeräte vorgesehen sind, die in populären Hochfrequenzgeräten eingesetzt werden, und Sn-dotierte InP-Kristalle, die hauptsächlich für Lichtempfängergeräte vorgesehen sind, ähnliche Versetzungsichten. Dabei ist es schwierig, die mittleren Versetzungsichten unter den Zielwert von  $5000/cm^2$  oder weniger zu senken.

**[0009]** Was die S-dotierten InP-Kristalle, die Zn-dotierten InP-Kristalle und die Si-dotierten oder Zn-dotierten GaAs-Kristalle betrifft, die in Lasern eingesetzt werden, müssen die Wafer, die aus diesen Kristallen gebildet werden, eine extrem niedrige Versetzungsichte haben, weil die Versetzungen in den Wafers einen großen Einfluß auf die Lebensdauer der Laservorrichtungen haben.

**[0010]** Diese Wafer müssen eine geringe Verset-

zungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$  in den meisten Bereichen haben. Wenn der nicht dotierte Kristall, der durch das übliche LEC-Verfahren gezüchtet wird, als Kristallkeim eingesetzt wird, kann aufgrund der Härtungswirkung von Verunreinigungen durch S-Elemente, Zn-Elemente oder Si-Elemente, die als Dotierungsmittel einverleibt werden, die mittlere Versetzungsdichte auf etwa  $1000/\text{cm}^2$  gesenkt werden. Es ist jedoch schwierig, die mittlere Versetzungsdichte dieses Kristalls über den gesamten Bereich eines Wafers auf den Zielwert von weniger als  $500/\text{cm}^2$  zu senken.

[0011] Bei der Herstellung des GaAs-Einkristalls wird im allgemeinen das VGF-Verfahren oder das VG-Verfahren eingesetzt, das durch Bildung eines Teils mit vergrößertem Durchmesser zu einem Einkristall mit einem gewünschten Durchmesser führt, während ein dünner Kristallkeim gezogen wird. Dieses Verfahren erzielt tatsächlich den Einkristall mit einer gewünschten mittleren Versetzungsdichte, es tritt jedoch das Problem auf, daß der Einkristall nur in geringer Ausbeute produziert wird. Diese geringe Ausbeute des Wachstums dieser Einkristalle wird auf die Tatsache zurückgeführt, daß weil die Verwendung des schlanken Kristallkeims erfordert, daß der Kristallkeim über den Teil mit vergrößertem Durchmesser zu dem faßförmigen Teil heranwächst, während der Durchmesser entsprechend variiert wird, selbst eine leichte Schwankung der Temperatur im Inneren des Ofens die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Zwillingskristalls und die Bildung eines Polykristalls erhöht.

#### Aufgabenstellung

[0012] Dieser Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das vorstehend genannte Problem zu lösen. Die Erfindung zielt auf die Bereitstellung eines Verfahrens, das die Bildung eines Einkristalls hoher Reinheit mit einer mittleren Versetzungsdichte mit dem Ziel ermöglicht, daß InP-Einkristalle, die für Hochgeschwindigkeitselektronikvorrichtungen für die Verwendung in Hochfrequenzgeräten vorgesehen sind, InP-Einkristalle, die für Lichtempfängervorrichtungen vorgesehen sind, oder InP-Einkristalle oder GaAs-Einkristalle erhalten werden, die für Lasergeräte vorgesehen sind, und auf die Bereitstellung eines Einkristalls, der eine gewünschte mittlere Versetzungsdichte aufweist.

#### Offenbarung der Erfindung

[0013] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines InP-Einkristalls, welches das allmähliche Abkühlen eines geschmolzenen Ausgangsmaterials, das in Kontakt mit einem Kristallkeim gehalten wird, wobei das geschmolzene Ausgangsmaterial von einem unteren Teil hin zu einem oberen Teil im Inneren eines Schmelzgiegels verfestigt wird, wo-

durch ein Einkristall wächst, was dazu führt, daß der Kristallkeim eine mittlere Versetzungsdichte von weniger als  $10000/\text{cm}^2$  aufweist und eine Querschnittsform und Größe annimmt, die der Querschnittsform und der Größe eines zu züchtenden Einkristalls im wesentlichen identisch ist, und das Verbleiben des zu züchtenden InP-Einkristalls in einem nicht-dotierten Zustand oder einem mit Fe oder Sn dotierten Zustand umfaßt.

[0014] In diesem Verfahren umfaßt der Keimkristall einen Keimkristall, der eine höchste Versetzungsdichte von weniger als  $30000/\text{cm}^2$  hat.

[0015] In diesem Verfahren umfaßt der Kristallkeim einen Kristallkeim, der aus einem durch dieses Verfahren hergestellten InP-Einkristall gebildet worden ist.

[0016] Diese Erfindung stellt auch einen nicht-dotierten, Fe-dotierten oder Sn-dotierten InP-Einkristall bereit, der eine Versetzungsdichte von weniger als  $5000/\text{cm}^2$  aufweist und durch das vorstehend beschriebene Verfahren hergestellt wird.

[0017] Diese Erfindung stellt außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines InP-Einkristalls bereit, welches die Stufen umfaßt, bei denen ein geschmolzenes Ausgangsmaterial, das in Kontakt mit einem Kristallkeim gehalten wird, allmählich abgekühlt wird, wobei das geschmolzene Ausgangsmaterial von einem unteren Teil hin zu einem oberen Teil im Inneren eines Schmelzgiegels verfestigt wird, wodurch ein Einkristall wächst, was dazu führt, daß der Kristallkeim eine mittlere Versetzungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$  hat und eine Querschnittsform und Größe annimmt, die der Querschnittsform und der Größe eines zu züchtenden Einkristalls im wesentlichen identisch ist, und zugelassen wird, daß der zu züchtende InP-Einkristall einen mit S- oder Zn-dotierten Zustand beibehält.

[0018] In dem Herstellungsverfahren umfaßt der Kristallkeim einen Kristallkeim, der eine höchste Versetzungsdichte von weniger als  $3000/\text{cm}^2$  hat.

[0019] In dem Herstellungsverfahren umfaßt der Kristallkeim einen Kristallkeim, der aus einem durch das Herstellungsverfahren produzierten InP-Einkristall hergestellt worden ist.

[0020] Diese Erfindung stellt außerdem einen S-dotierten oder Zn-dotierten InP-Einkristall bereit, der eine Versetzungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$  hat und durch das Herstellungsverfahren produziert worden ist.

[0021] Diese Erfindung stellt außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines GaAs-Einkristalls bereit, welches die Stufen umfaßt, bei denen ein geschmol-

zenes Ausgangsmaterial, das mit einem Kristallkeim in Kontakt gehalten wird, allmählich abgekühlt wird, wobei das geschmolzene Ausgangsmaterial von einem unteren Teil hin zu einem oberen Teil im Inneren eines Schmelzgiegs verfestigt wird, wodurch ein Einkristall wächst, was dazu führt, daß der Kristallkeim eine mittlere Versetzungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$  hat und eine Querschnittsform und eine Größe annimmt, die der Querschnittsform und der Größe eines zu züchtenden Einkristalls im wesentlichen identisch ist, und zugelassen wird, daß der zu züchtende GaAs-Einkristall einen mit Si oder Zn dotierten Zustand beibehält.

[0022] In dem vorstehend genannten Verfahren umfaßt der Kristallkeim einen Kristallkeim, der eine höchste Versetzungsdichte von weniger als  $3000/\text{cm}^2$  hat.

[0023] In dem Verfahren umfaßt der Kristallkeim einen Kristallkeim, der aus einem durch dieses Verfahren produzierten GaAs-Einkristall hergestellt worden ist.

[0024] Dieses Verfahren stellt außerdem einen Si-dotierten oder Zn-dotierten GaAs-Einkristall mit einer Versetzungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$  bereit, der durch das Verfahren hergestellt wird. Dieses Verfahren führt bei dem vorstehend beschriebenen Wachstum eines InP-Einkristalls zum Wachstum eines Einkristalls mit einer mittleren Versetzungsdichte von  $2000/\text{cm}^2$  unter Verwendung eines Kristallkeims mit einer mittleren Versetzungsdichte von weniger als  $10000/\text{cm}^2$ , oder es führt zum Wachstum eines Einkristalls mit einer mittleren Versetzungsdichte von  $500/\text{cm}^2$  unter Verwendung eines Kristallkeims mit einer mittleren Versetzungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$ .

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren kann einen Einkristall mit einem hohen Maß an der vorstehend beschriebenen gewünschten mittleren Versetzungsdichte bereitstellen. Die Einkristalle, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden, werden deshalb in Hochgeschwindigkeitselektronikgeräten von Hochfrequenzvorrichtungen, Lichtempfängervorrichtungen und Laservorrichtungen eingesetzt.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0026] Fig. 1 ist ein schematischer Querschnitt eines Kristallzüchtungsofens, der eingesetzt wird, wenn die vorliegende Erfindung auf das VGF-Verfahren angewandt wird.

[0027] Fig. 2 ist ein schematischer Querschnitt eines Kristallkeims und eines Schmelzgiegs, der in einem Experiment des Vergleichsbeispiels 3 verwendet wird.

#### Beste Ausführungsform der Erfindung

[0028] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls durch die Stufen, bei denen ein geschmolzenes Ausgangsmaterial, das in Kontakt mit einem Kristallkeim gehalten wird, allmählich abgekühlt wird, wodurch das geschmolzene Ausgangsmaterial nacheinander von dem unteren Teil hin zu dem oberen Teil im Inneren eines Schmelzgiegs verfestigt wird und das Wachstum des Einkristalls erzielt wird, und es ist erforderlich, daß der eingesetzte Kristallkeim eine Querschnittsform und eine Größe annimmt, die der Querschnittsform und der Größe eines zu züchtenden Einkristalls im wesentlichen identisch ist, und das er eine mittlere Versetzungsdichte von weniger als  $10000/\text{cm}^2$  hat und vorzugsweise eine höchste Versetzungsdichte von weniger als  $30000/\text{cm}^2$  hat.

[0029] Als Ergebnis davon wird ein Einkristall mit einer auf  $1000/\text{cm}^2$  verringerten mittleren Versetzungsdichte, d.h. auf einen Wert von etwa 1/10 des ursprünglichen Werts, gezüchtet.

[0030] Um einen Einkristall mit einer extrem niedrigen Versetzungsdichte zu züchten, ist es zweckmäßig, einen Kristallkeim einzusetzen, der eine mittlere Versetzungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$  und eine höchste Versetzungsdichte von weniger als  $3000/\text{cm}^2$  hat.

[0031] Durch die Verwendung eines Kristallkeims dieser Qualität, der nicht dotiert ist, oder der mit demselben Dotierungsmittel dotiert ist, das in dem zu züchtenden Kristall eingesetzt wird, wird ein S-dotierter oder Zn-dotierter InP-Einkristall oder ein Si-dotierter oder Zn-dotierter GaAs-Einkristall gezüchtet.

[0032] Als Ergebnis wird ein Einkristall mit einer mittleren Versetzungsdichte von  $500/\text{cm}^2$ , der für eine Laservorrichtung geeignet ist, gezüchtet, so daß die Herstellung von Verbundhalbleitern von hoher Qualität ermöglicht wird, wobei keine Zwillingskristalle in hoher Ausbeute induziert werden.

[0033] Nachstehend wird die Durchführung der erfindungsgemäßen Züchtung eines InP-Kristalls beschrieben.

[0034] Fig. 1 ist ein schematischer Querschnitt eines Kristallzüchtungsofens, der in dem erfindungsgemäßen Verfahren auf das VGF-Verfahren angewandt wird. Ein Kristall 2, der eine Querschnittsform und eine Größe annimmt, die der Querschnittsform und der Größe des zu züchtenden Kristalls im wesentlichen identisch ist, und der eine niedrige Versetzungsdichte aufweist, wird auf das Bodenteil eines aus PBN bestehenden Schmelzgiegs gegeben. Ein fester Kristall 4 überzieht den Kristallkeim 2, und ein geschmolzenes Ausgangsmaterial 3, das noch nicht kristalli-

siert ist, überzieht den Kristall 4. Die Oberseite des geschmolzenen Ausgangsmaterials 3 wird mit einem flüssigen Versiegelungsmittel 5 ( $B_2O_3$ ) zur Verhinderung des Verdampfens von Phosphor aus dem geschmolzenen Ausgangsmaterial bedeckt. Der Schmelzriegel 1 wird an einer seiner peripheren Oberflächen mit einem Heizer 6 versehen, der so angepaßt ist, daß er das geschmolzene Ausgangsmaterial 3 und das Versiegelungsmittel 5 intakt hält und eine Temperaturverteilung ausbildet, so daß die Temperatur auf der Seite des Kristallkeims 2 im Inneren des Ofens bei einem geringen Wert gehalten wird, um zu ermöglichen, daß der Kristall wächst und sich in Richtung des oberen Teils im Inneren des Schmelzriegels erweitert. Ein Sekundärzylinder 7 trägt den Schmelzriegel.

**[0035]** Diese Kristallwachstumsführungen sind im Inneren eines Hochdruckgefäßes angebracht, und das Innere des Ofens ist mit einer Inertgasatmosphäre gefüllt. Das Wachstum eines Kristalls wird durch Senken der Kontrolltemperatur des Heizgeräts durchgeführt, wodurch das geschmolzene Ausgangsmaterial von dem Keimkristall aus nach oben verfestigt wird. In dem VB-Verfahren wird die Verfestigung durch eine relative Bewegung des Heizgeräts und des Schmelzriegels bewerkstelligt.

**[0036]** Der einzusetzende Kristallkeim hat zweckmäßigerweise eine mittlere Versetzungsichte von weniger als  $10000/cm^2$  und vorzugsweise eine höchste Versetzungsichte von weniger als  $30000/cm^2$ . Durch die Verwendung dieses Kristallkeims wird ein nicht dotierter, Fe-dotierter oder Sn-dotierter InP-Einkristall gezüchtet. Der für die Züchtung eines Kristalls mit extrem niedriger Versetzungsichte einzusetzende Kristallkeim hat zweckmäßiger Weise eine mittlere Versetzungsichte von weniger als  $500/cm^2$  oder eine höchste Versetzungsichte von weniger als  $3000/cm^2$ . Durch die Verwendung eines Kristallkeims mit diesem Qualitätsgrad wird ein S-dotierter oder Zn-dotierter InP-Einkristall oder ein Si-dotierter oder Zn-dotierter GaAs-Einkristall gezüchtet.

**[0037]** Bei der Herstellung eines Kristallkeims mit einer so geringen Versetzungsichte kann der Kristall, der durch das übliche LEC-Verfahren hergestellt wird, nicht in einfacher Weise als Kristallkeim eingesetzt werden, weil er auf den zu züchtenden Kristall keine ausreichende Absenkung der Versetzungsichte überträgt. Die vorliegende Erfindung setzt als Kristallkeim den Kristall mit einer geringen Versetzungsichte ein, der durch das modifizierte LEC-Verfahren, welches die Züchtung in einem Niedertemperaturgradienten unter einer kontrollierten Atmosphäre eines Elements der Gruppe V bewerkstelligen kann, oder der anstelle des LEC-Verfahrens durch das Verfahren mit einem horizontalen Schiffchen gezüchtet wird. Es versteht sich von selbst, daß der Kristall mit

einer geringen Versetzungsichte, der erfindungsgemäß durch das VGF- oder VG-Verfahren gezüchtet worden ist, als Ausgangsmaterial für einen Kristallkeim eingesetzt werden kann.

**[0038]** Das Verfahren zur Bestimmung der mittleren Versetzungsichte in einem vorgegebenen Kristall besteht aus der Messung der mittleren Versetzungsichten in Abständen von 5 mm in radialer Richtung innerhalb der Oberfläche eines vorgegebenen Wafers und dem Mitteln der so erhaltenen Zahlenwerte. Die größte Versetzungsichte dieses Kristalls wird bestimmt durch Teilen der gesamten Oberfläche des Wafers in Quadrate von 5 mm, Messen der Versetzungsichte an einer Stelle in jedem der Quadrate von 5 mm, Erstellen einer Verteilung der Versetzungsichten und Herausfinden der höchsten Zahlenwerte, die in der Verteilung gezeigt sind.

**[0039]** Als Kristallkeim kann im allgemeinen der nicht-dotierte Kristall, worin keinerlei Element als Dotierungsmittel einverleibt worden ist, eingesetzt werden. Es kann auch der Kristall eingesetzt werden, der mit dem Element dotiert ist, welches dasselbe ist wie das in dem zu züchtenden Kristall. Es ist möglich, den Kristallkeim wiederholt einzusetzen.

**[0040]** Im folgenden werden konkrete erfindungsmaße Beispiele beschrieben. Die Erfindung soll jedoch nicht auf die folgenden Beispiele beschränkt sein.

#### Ausführungsbeispiel

##### Beispiel 1:

**[0041]** Es wurde ein VGF-Ofen, der in [Fig. 1](#) gezeigt ist, als Vorrichtung zur Züchtung eines Kristalls eingesetzt.

**[0042]** Zuerst wurde ein Schmelzriegel aus PBN mit 52 mm Innendurchmesser mit einem Kristallkeim mit 51,5 mm Durchmesser und 20 mm Dicke, 1000 g eines InP-Polykristallausgangsmaterials und 200 g  $B_2O_3$  beschickt und in einem Sekundärzylinder einge paßt. Der Kristallkeim wurde nicht durch das übliche LEC-Verfahren gezüchtet, sondern durch das modifizierte LEC-Verfahren unter Einsatz einer Phosphoratmosphäre. Dieser Kristallkeim hatte eine mittlere Versetzungsichte von  $8200/cm^2$  und eine höchste Versetzungsichte von  $27000/cm^2$ . Das Sekundärzylindergefäß, das mit dem Kristallkeim, dem Polykristallausgangsmaterial und  $B_2O_3$  gepackt war, wurde in den Ofen gegeben. Der Ofen wurde dann mit Argongas als Inertgas beschickt, bis das Innere des Ofens einen Druck von 40 Atmosphären (4 MPa) erreichte. Das Heizgerät wurde so betrieben, daß das Ofeninnere auf eine Temperatur von etwa  $1070^\circ C$  erhitzt wurde, um  $B_2O_3$  und das Polykristallausgangsmaterial zu schmelzen. Nachdem bestätigt worden war, daß

das Polykristallausgangsmaterial sorgfältig geschmolzen war, wurde die Temperatur des Kristallkeimteils dem Schmelzpunkt von InP ( $1062^{\circ}\text{C}$ ) angeglichen und die Heizgerättemperatur wurde gesenkt, um die Geschwindigkeit des Kristallwachstums auf 2 mm/h zu senken. Der Kristall wurde etwa 50 Stunden gezüchtet, und der heiße Kristall wurde während eines Zeitraums von 10 Stunden auf Raumtemperatur gekühlt.

**[0043]** Nach dem Abkühlen des Kristalls auf Raumtemperatur wurde der Ofen geöffnet, um dem Schmelziegel zu entnehmen.  $\text{B}_2\text{O}_3$  in dem PBN-Schmelziegel wurde in Alkohol gelöst, um das Entfernen des nicht-dotierten InP-Kristalls zu induzieren. Der danach erhaltene Kristall war ein InP-Einkristall mit 2 Zoll Durchmesser und einer Gesamtlänge von 90 mm und ohne jeglichen Zwillingskristall. Durch Schneiden des Einkristallblocks und Untersuchen der Versetzungsichte wurde gefunden, daß es sich um einen Einkristall mit einer mittleren Versetzungsichte von  $1240/\text{cm}^2$  handelte.

**[0044]** Es wurden fünf Experimente zum Wachstum eines nicht-dotierten InP-Kristalls unter Einsatz eines Kristallkeims mit einer mittleren Versetzungsichte von weniger als  $10000/\text{cm}^2$  durchgeführt, wobei in den fünf Experimenten gleichermaßen die Bildung eines Zwillingskristalls vermieden wurde und Einkristalle mit einer Versetzungsichte von weniger als  $2000/\text{cm}^2$  erhalten wurden. Somit wurde die erfolgreiche Produktion eines InP-Einkristalls mit niedriger Versetzungsichte und hoher Reproduzierbarkeit gezeigt.

**[0045]** Bei der Züchtung eines nicht-dotierten InP-Einkristalls unter Einsatz eines neuen Kristallkeims hatte der vorstehend genannte Wachstumsbereich eine mittlere Versetzungsichte von  $1240/\text{cm}^2$ , der erhaltene Einkristallblock hatte eine noch niedrigere mittlere Versetzungsichte als bei der vorherigen Züchtung des Kristalls und der aus dem Block erhaltene Einkristall hatte eine mittlere Versetzungsichte von  $480/\text{cm}^2$ . Dieses Experiment zeigte, daß der Einsatz eines Kristalls mit einer niedrigen Versetzungsichte als Kristallkeim das Wachstum eines Einkristalls mit einer noch niedrigeren Versetzungsichte ermöglichte.

**[0046]** Während Beispiel 1 die Züchtung eines nicht-dotierten InP-Kristalls zeigte, kann die Züchtung eines Fe-dotierten InP-Kristalls, der in Hochfrequenzelektronikgeräten eingesetzt wird, und die Züchtung eines Sn-dotierten Kristalls, der als Substrat für Lichtempfängervorrichtungen eingesetzt wird, auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 erzielt werden.

#### Beispiel 2

**[0047]** Beispiel 2 zeigt das Wachstum eines S-do-

tierten InP-Kristalls. Während ein nicht-dotierter Einkristall, der keinerlei Verunreinigungen enthält, im allgemeinen als Kristallkeim eingesetzt wird, ist es möglich, einen Kristall einzusetzen, der mit derselben Verunreinigung wie der zu züchtende Kristall dotiert worden ist.

**[0048]** In Beispiel 2 wurde ein durch das VGF-Verfahren S-dotierter Kristall als Kristallkeim eingesetzt. Der Kristallkeim hatte einen Durchmesser von 51,5 mm und 20 mm Dicke und eine mittlere Versetzungsichte von  $420/\text{cm}^2$ . In dem Kristall wurde während seines Wachstums  $\text{In}_2\text{S}_3$  als Dotierungsmittel einverleibt, wobei die Einverleibung so kontrolliert wurde, daß die Trägerkonzentration in dem Wachstumsinitiationsbereich bei  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  eingestellt wurde. Die anderen Bedingungen für das Wachstum des Kristalls waren dieselben wie in Beispiel 1. Der so erhaltene Kristall war ein InP-Einkristall mit einem Durchmesser von 2 Zoll und einer Gesamtlänge von 90 mm und bildete keinerlei Zwillingskristalle. Durch Schneiden des Einkristallblocks zur Bestimmung der Versetzungsichte wurde gefunden, daß er eine mittlere Versetzungsichte von  $80/\text{cm}^2$  und eine höchste Versetzungsichte von  $1000/\text{cm}^2$  hatte. Nicht weniger als 95% der 5 mm-Quadrat innerhalb der Oberfläche des Wafers hatten eine Versetzungsichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$ .

#### Beispiel 3:

**[0049]** Beispiel 3 zeigt die Züchtung eines Si-dotierten GaAs-Kristalls.

**[0050]** Der hier eingesetzte Kristallkeim war ein Si-dotierter GaAs-Kristall, der durch das VGF-Verfahren gezüchtet wurde. Der Kristallkeim hatte einen Durchmesser von 51,5 mm und eine Dicke von 20 mm und eine mittlere Versetzungsichte von  $400/\text{cm}^2$ . Ein Schmelziegel aus PBN mit einem Innendurchmesser von 52 mm wurde eingesetzt und mit 1000 g eines Polykristallausgangsmaterials für GaAs und 200 g  $\text{B}_2\text{O}_3$  beschickt. In den Kristall wurde während seines Wachstums Si als Dotierungsmittel einverlebt, wobei die Einverleibung so kontrolliert wurde, daß die Trägerkonzentration in dem Wachstumsinitiationsbereich auf  $7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  eingestellt wurde. Der so erhaltene Kristall war ein GaAs-Einkristall mit einem Durchmesser von 2 Zoll und einer Gesamtlänge von 80 mm und bildete absolut keine Zwillingskristalle. Durch Schneiden des Einkristallblocks zur Bestimmung der Versetzungsichte wurde gefunden, daß er eine mittlere Versetzungsichte von  $120/\text{cm}^2$  und eine höchste Versetzungsichte von  $1000/\text{cm}^2$  hatte. 96% der 5 mm-Quadrat innerhalb der Oberfläche des Wafers hatten eine Versetzungsichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$ .

## Vergleichsbeispiel 1

**[0051]** Die Züchtung eines InP-Kristalls wurde gemäß dem Verfahren des Beispiels 1 durchgeführt, während jedoch ein nicht-dotierter InP-Einkristall, der durch das übliche LEC-Verfahren hergestellt worden war und eine mittlere Versetzungsdichte von  $80000/cm^2$  hatte, als Kristallkeim eingesetzt wurde. Der erhaltene nicht-dotierte Kristall war ein Einkristall, worin der Wachstumsinitiationsteil eine auf  $7000/cm^2$  verringerte Versetzungsdichte zeigte und der nachgelagerte Teil des Kristalls die Anwesenheit eines Polykristalls aufwies. Es wurden fünf Experimente zum Wachstum eines InP-Kristalls unter denselben Bedingungen durchgeführt, wobei die Abwesenheit eines Polykristalls in der gesamten Region von dem Wachstumsinitiationsteil bis hin zum Wachstumsendteil in nur zwei der erhaltenen Einkristalle bestätigt wurde und die Anwesenheit eines Polykristalls in dem nachgelagerten Teil des Kristalls in den anderen drei Einkristallen bestätigt wurde.

## Vergleichsbeispiel 2

**[0052]** Das Wachstum eines InP-Kristalls wurde gemäß dem Verfahren des Beispiels 2 durchgeführt, während jedoch als Kristallkeim ein durch das VGF-Verfahren hergestellter nicht-dotierter InP-Kristall eingesetzt wurde, der eine mittlere Versetzungsdichte von  $80000/cm^2$  hatte. Der erhaltene S-dotierte Kristall war über seinen gesamten Bereich ein Einkristall und hatte eine mittlere Versetzungsdichte von  $840/cm^2$  auf der Kristallkeimseite und von  $520/cm^2$  auf der nachgelagerten Seite. Somit wurde keine ausreichende Verringerung der Versetzungsdichte erzielt, welche die Erfordernisse erfüllte, daß ein S-dotierter InP-Kristall für die Verwendung in einer Laservorrichtung eine mittlere Versetzungsdichte von weniger als  $500/cm^2$  haben muß.

## Vergleichsbeispiel 3

**[0053]** Vergleichsbeispiel 3 zeigte die Züchtung eines Si-dotierten GaAs-Kristalls.

**[0054]** Der hier eingesetzte Kristallkeim war ein Si-dotierter GaAs-Einkristall mit einem Durchmesser von 8 mm, d.h. er war schlanker als in den oben genannten Beispielen, und wies eine mittlere Versetzungsdichte von  $400/cm^2$  auf. Ein Schmelzriegel aus PBN, der einen Teil mit sich erweiterndem Durchmesser aufwies, wurde eingesetzt. Die Form dieses Schmelzriegels und eines darin befindlichen Kristallkeims ist in **Fig. 2** gezeigt. Die anderen Bedingungen des Schmelzriegels waren dieselben wie in Beispiel 3. Die Züchtung des Kristalls wurde wie in dem Verfahren nach Beispiel 3 durchgeführt, während jedoch der Schmelzriegel wie vorstehend beschrieben betrieben wurde. Der erhaltene Kristall war ein GaAs-Einkristall mit einem Durchmesser von 2 Zoll

und einer Gesamtlänge von 80 mm. Durch Schneiden des Einkristall-Blocks zur Bestimmung der Versetzungsdichte wurde gefunden, daß die mittlere Versetzungsdichte auf  $80/cm^2$  verringert war. Die Durchführung von fünf Experimenten zum Wachstum eines GaAs-Kristalls unter denselben Bedingungen bestätigte die Abwesenheit eines Zwillingskristalls in dem gesamten Bereich in nur zwei der erhaltenen Einkristalle. In den anderen drei Einkristallen trat die Bildung von Zwillingskristallen in dem gesamten Kristallbereich auf, so daß die Ausbeute an dem Einkristall verringert wurde.

## Industrielle Anwendbarkeit

**[0055]** Das erfindungsgemäße VGF-Verfahren oder VG-Verfahren ermöglicht die Herstellung eines Einkristalls mit extrem geringer Versetzungsdichte mit sehr geringen Verlusten durch den Einsatz eines einfachen kleinen Schmelzriegels. Insbesondere sind die InP-Einkristalle und die GaAs-Einkristalle, die durch dieses Verfahren erhalten werden, Einkristalle mit geringer Versetzungsdichte und deshalb als Materialien für elektronische Geräte, wie Hochfrequenzgeräte, Hochgeschwindigkeitslektronikvorrichtungen, Laservorrichtungen und Lichtempfängervorrichtungen, geeignet.

## Zusammenfassung

**[0056]** Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines InP-Einkristalls bereitgestellt, welches die Stufen umfaßt, bei denen ein geschmolzenes Ausgangsmaterial, das in Kontakt mit einem Kristallkeim gehalten wird, allmählich abgekühlt wird, wobei das geschmolzene Ausgangsmaterial von einem unteren Teil hin zu einem oberen Teil im Inneren eines Schmelzriegels verfestigt wird und so ein Einkristall gezüchtet wird, was zu einem Einkristall führt, der eine mittlere Versetzungsdichte von weniger als  $10000/cm^2$  und eine Querschnittsform und eine Größe hat, die mit der Querschnittsform und Größe des zu züchtenden Einkristalls im wesentlichen identisch ist, und zugelassen wird, daß der zu züchtende Kristall einen nicht-dotierten Zustand oder einen Fe-oder Sn-dotierten Zustand beibehält.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines InP-Einkristalls, welches die Stufen umfasst, bei denen ein geschmolzenes Ausgangsmaterial, das mit einem Kristallkeim in Kontakt ist, allmählich abgekühlt wird, wobei das geschmolzene Ausgangsmaterial von einem unteren Teil hin zu einem oberen Teil des Inneren eines Schmelzriegels verfestigt wird und ein Einkristall wächst; bewirkt wird, daß der Kristallkeim eine mittlere Versetzungsdichte von weniger als  $10000/cm^2$  hat und eine Querschnittsform und eine Größe annimmt, die

mit der Querschnittform und der Größe des zu züchtenden Einkristalls im wesentlichen identisch ist; und zugelassen wird, dass der InP-Einkristall wächst, wobei ein nicht-dotierter Zustand oder ein Fe- oder Sn-dotierter Zustand beibehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Kristallkeim ein Kristallkeim ist, der eine höchste Versetzungsdichte von weniger als  $30000/\text{cm}^2$  hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Kristallkeim ein aus einem InP-Einkristall, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, hergestellter Kristallkeim ist.

4. Verfahren zur Herstellung eines InP-Einkristalls, welches die Stufen umfasst; bei denen ein geschmolzenes Ausgangsmaterial, das mit einem Kristallkeim in Kontakt ist, allmählich abgekühlt wird, wobei das geschmolzene Ausgangsmaterial von einem unteren Teil hin zu einem oberen Teil des Inneren eines Schmelzgiegs verfestigt wird und ein Einkristall wächst; bewirkt wird, dass der Kristallkeim eine mittlere Versetzungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$  hat und eine Querschnittsform und eine Größe annimmt, die mit der Querschnittsform und der Größe des zu züchtenden Einkristalls im wesentlichen identisch ist; und zugelassen wird, daß der züchtende InP-Einkristall einen S- oder Zn-dotierten Zustand beibehält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Kristallkeim ein Kristallkeim mit einer höchsten Versetzungsdichte von weniger als  $3000/\text{cm}^2$  hat.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei der Kristallkeim ein aus einem InP-Einkristall, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, hergestellter Kristallkeim ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines GaAs-Einkristalls, welches die Stufen umfasst, bei denen ein geschmolzenes Ausgangsmaterial, das mit einem Kristallkeim in Kontakt ist, allmählich abgekühlt wird, wobei das geschmolzene Ausgangsmaterial von einem unteren Teil hin zu einem oberen Teil des Inneren eines Schmelzgiegs verfestigt wird und ein Einkristall wächst; zugelassen wird, daß der Kristallkeim eine mittlere Versetzungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$  hat und eine Querschnittsform und eine Größe annimmt, die mit der Querschnittsform und der Größe des zu züchtenden Einkristalls im wesentlichen identisch ist; und zugelassen wird, daß der zu züchtende GaAs-Einkristall einen Si- oder Zn-dotierten Zustand beibehält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der Kristallkeim ein Kristallkeim mit einer höchsten Versetzungsdichte von weniger als  $3000/\text{cm}^2$  hat.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei der Kristallkeim ein aus einem GaAs-Einkristall, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, hergestellter Kristallkeim ist.

10. Durch das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 hergestellter nicht-dotierter, Fe-dotierter oder Sn-dotierter InP-Einkristall, der eine Versetzungsdichte von weniger als  $5000/\text{cm}^2$  hat.

11. Durch das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 hergestellter nicht-dotierter, Fe-dotierter oder Sn-dotierter InP-Einkristall, der eine Versetzungsdichte von weniger als  $5000/\text{cm}^2$  hat.

12. Durch das Verfahren nach Anspruch 4 oder 5 hergestellter S-dotierter oder Zn-dotierter InP-Einkristall, der eine Versetzungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$  hat.

13. Durch das Verfahren nach Anspruch 6 hergestellter S-dotierter oder Zn-dotierter InP-Einkristall, der eine Versetzungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$  hat.

14. Durch das Verfahren nach Anspruch 7 oder 8 hergestellter Si-dotierter oder Zn-dotierter GaAs-Einkristall, der eine Versetzungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$  hat.

15. Durch das Verfahren nach Anspruch 9 hergestellter Si-dotierter oder Zn-dotierter GaAs-Einkristall, der eine Versetzungsdichte von weniger als  $500/\text{cm}^2$  hat.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

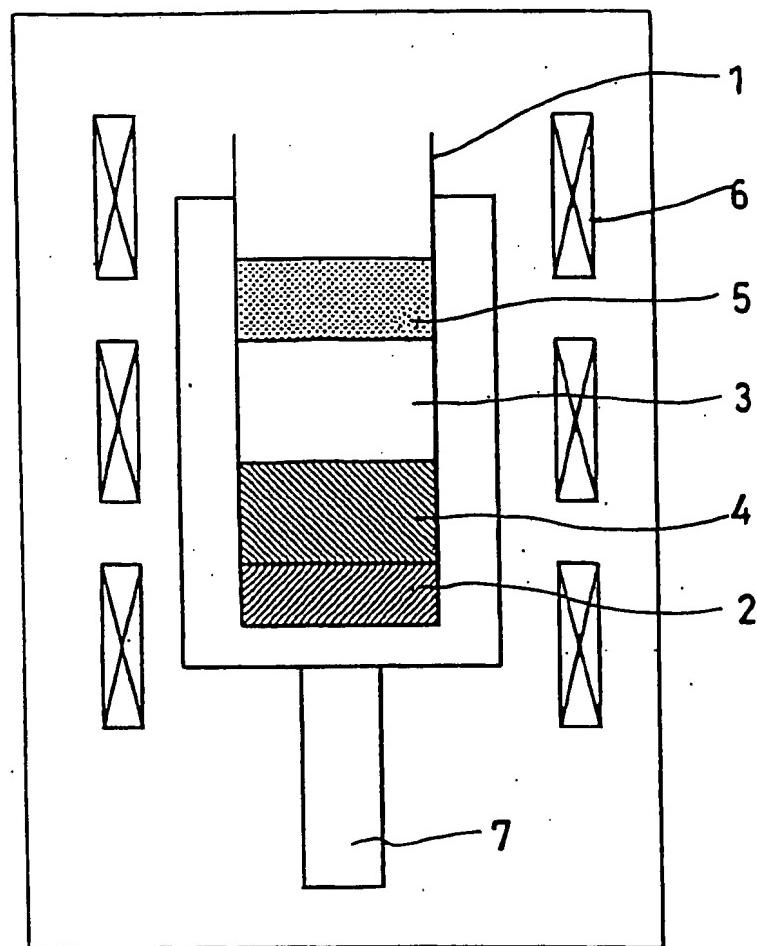


FIG. 2

